

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-324513

(43)Date of publication of application : 25.11.1994

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

---

(21)Application number : 05-132384

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.1993

(72)Inventor : HARADA YOSHIAKI

---

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To maintain a sufficient non-offset temperature area and fix an image at a low temperature by containing polyethylene wax at the specific peak position of the absorption heat quantity.

**CONSTITUTION:** The polyethylene wax applicable for electrophotographic toner grains has at least one peak position of the absorption heat quantity between 85-110° C when the absorption heat quantity is measured with a differential scanning calorimeter DSC. The content of the polyethylene wax in the electrophotographic toner grains is set to 0.5-20wt.% in the resin constituent including the polyethylene wax constituting the electrophotographic toner grains and a binding resin. A polystyrene resin, an ester polyacrylate resin, or a styrene-ester acrylate copolymer resin is used for the binding resin. The toner grains contain the other toner constituent in addition to the polyethylene wax, the binding resin, and a colorant, and the average grain size is within the range of 5-20. m.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-324513

(43)公開日 平成6年(1994)11月25日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/ 08

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数2 FI (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平5-132384

(22)出願日

平成5年(1993)5月12日

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72)発明者 原田 義昭

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所化成成品工場内

(54)【発明の名称】 電子写真用トナー

(57)【要約】

【目的】 低い定着温度で定着することができ、非オフセット性においても実用上ななら問題を発生せず、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーを提供すること。

【構成】 DSCによる吸収熱量のピーク位置が85～110℃に少なくとも1つ有するポリエチレンワックスを含有した電子写真用トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 DSCによる吸収熱量のピーク位置が85～110℃に少なくとも1つ有するポリエチレンワックスを含有したことを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 樹脂成分中におけるポリエチレンワックスの含有量が0.5～20重量%であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真用トナーに関し、特に熱ロール定着を採用している複写機又はプリンター用の電子写真用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真方式を用いた複写機及びプリンターは、一般家庭等を含めてその普及が広まるにともない、複写機又はプリンターの多機能化を主な目的とした低エネルギー化（消費電力の削減）、印刷機と複写機との境に位置するいわゆるグレイエリアへの普及を目的とした高速化、あるいは機械コストを下げるための定着ロールの簡素化のための低ロール圧力化が望まれている。また、複写機の高級化にともない両面コピー機能や原稿自動送り装置の搭載された複写機が広く普及してきたため、複写機及びプリンターに使用される電子写真用トナーには定着温度が低く、耐オフセット性が優れて、且つ両面コピー時の汚れや、原稿自動送り装置における汚れの発生を防止するため転写紙への定着強度の優れたものが要求されている。

【0003】 上記の要求に対して従来技術では、結着樹脂の分子量や分子量分布を改良したもの等の提案がなされている。具体的には、結着樹脂を低分子量化し、定着温度を低くしようとする試みがなされていた。しかしながら、低分子量化することにより融点は低下したが同時に粘度も低下したため定着ロールへのオフセット現象が発生する問題が生じていた。このオフセット現象を防ぐため、該結着樹脂の分子量分布の低分子量領域と高分子量領域を広くする方法や、あるいは高分子部分を架橋させたりすることが行なわれていた。しかしながら、この方法においては定着性を充分に持たせるために、樹脂のガラス転移温度を低くせざるを得ずトナーの保存性を損なうことが避けられなかった。また、結着樹脂の低分子部分を多くするとトナー自体が脆くなり両面コピー時の汚れや、原稿自動送り装置における汚れが発生していた。更にまた、上記オフセット現象を防ぐためポリオレフィン系の離型剤を含有させる方法もある。しかしながら、該離型剤を含有させるとトナーの融点が高くなり、従って低い定着温度で定着した場合、転写紙への十分な定着強度を得ることができないという問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は低い定着温度で定着することができ、非オフセット性において

も実用上なら問題を発生せず、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーを提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、DSCによる吸収熱量のピーク位置が85～110℃に少なくとも1つ有するポリエチレンワックスを含有したことを特徴とする電子写真用トナーである。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電子写真用トナーに適用するポリエチレンワックスは、DSC（示差走査熱量計）で吸収熱量を測定した場合、吸収熱量のピーク位置が85～110℃に少なくとも1つ有するものでなければならない。吸収熱量のピーク位置が85℃より低い温度に有するものは、溶融混練法による電子写真用トナーの製造工程の粉碎時において、ジェットミル等の粉碎機の衝突板にポリエチレンワックスが付着しやすく、良好な粉碎性が得られなく製造上問題がある。また、電子写真用トナーとしての時の保存性が悪いという問題も生じる。一方、吸収熱量のピーク位置が110℃より高い温度に有するものは、電子写真用トナーの融点を下げる効果がないので低い定着温度で定着した場合、転写紙への十分な定着強度を得ることができない。DSCによる吸収熱量のピーク位置が85～110℃に少なくとも1つ有するポリエチレンワックスは、チーグラ触媒あるいはメタロセン触媒による低圧重合法で主に製造されるものであるが特にこの製造方法によって得られたポリエチレンワックスに限るものではない。上記のようなポリエチレンワックスの具体例としては、ベトロライト社製の商品名：POLYWAX 500、商品名：POLYWAX 655、商品名：POLYWAX 850等が挙げられる。DSCの測定装置としては、例えばセイコー電子工業社製の示差走査熱量計SSC-5200が挙げられる。測定条件としては、ポリエチレンワックスを約10mg計量してDSCに載置し、1分間に50ミリリットルのN<sub>2</sub>ガスを吹き込む。そして、20℃から150℃の間を1分間あたり10℃の割合で昇温させ、次に150℃から20℃に急冷させる過程を2回繰り返してその時の吸収熱量を測定するものである。前記ポリエチレンワックスの電子写真用トナー中の含有量は、電子写真用トナーを構成するポリエチレンワックスと結着樹脂からなる樹脂成分中に0.5～20重量%含有させることが好ましい。0.5重量%未満であると電子写真用トナーの融点を下げる効果が少ないので低い定着温度で定着した場合、転写紙への十分な定着強度を得にくく、20重量%より多いと高温オフセットが発生しやすいので好ましくない。DSCによる吸収熱量のピーク位置が85～110℃に少なくとも1つ有するポリエチレンワックスは、従来から使用されているポリオレフィン系ワックスに比べて軟化点が低く、熱に対してシャープに融解する特性があるため、電子写真用トナーに含有させた場合、該トナーの軟化点を低下せしめ

低温度の熱定着ロールでも十分に融解し、非オフセット性と定着強度に対して優れた作用効果を有する。

【0007】次に本発明の電子写真用トナーを構成するポリエチレンワックス以外の材料、すなわち結着樹脂、着色剤等について説明する。本発明に使用される結着樹脂としては、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレートおよびこれらの混合物、その他を挙げることができる。これらの着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常結着樹脂100重量部に対して1~20重量部程度の割合とさ\*

スチレン-アクリル系共重合体樹脂

90部

(日本カーバイド工業社製 商品名: NC-6550)

クロム含金属染料

1.5部

(オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)

カーボンブラック

6.5部

(三菱化成工業社製 商品名: MA-100)

ポリエチレンワックス

10部

(ベトロライト社製 商品名: POLYWAX 500、DSCによる吸収

熱量のピークが位置する温度: 89℃、ピークの数: 1)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱熔融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10 $\mu$ mの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-53※

※れる。

【0008】本発明の電子写真用トナーは、前記のごときポリエチレンワックス、結着樹脂及び着色剤にその他のトナー成分例えば電荷制御剤、離型剤、磁性体等を適宜分散含有せしめてなる粒子であり、その平均粒子径は5~20 $\mu$ mの範囲である。また、このようにして得られる粒子にシリカ微粉体等よりなる流動性向上剤を添加混合して電子写真用トナーを構成してもよい。

【0009】本発明の電子写真用トナーは、鉄粉、フェライト、造粒マグネタイト等より成るキャリアと混合されて二成分現像剤として使用されてもよいし、磁性体が含有されるときはキャリアと混合することなくそのまま一成分現像剤として静電荷像の現像に使用させてもよい。

【0010】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を説明する。なお、実施例において部とは重量部を示す。

実施例1

※0) 0.4部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【0011】実施例2

スチレン-アクリル系共重合体樹脂

90部

(日本カーバイド工業社製 商品名: NC-6550)

クロム含金属染料

1.5部

(オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)

カーボンブラック

6.5部

(三菱化成工業社製 商品名: MA-100)

ポリエチレンワックス

10部

(ベトロライト社製 商品名: POLYWAX 655、DSCによる吸収

熱量のピークが位置する温度: 95℃、ピークの数: 1)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱熔融混練後、ジェットミルで粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10 $\mu$ mの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-53

0) 0.4部とをヘンシェルミキサー内で1分間攪拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【0012】実施例3

5

6

— スチレン-アクリル系共重合体樹脂

90部

(日本カーバイド工業社製 商品名: NC-6550)

クロム含金属染料

1.5部

(オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)

カーボンブラック

6.5部

(三菱化成工業社製 商品名: MA-100)

ポリエチレンワックス

10部

(ベトロライト社製 商品名: POLYWAX 850、DSCによる吸収

熱量のピークが位置する温度: 103℃、ピークの数: 1)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉砕し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10μmの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-53\*

10\*0) 0.4部とをヘンシェルミキサー内で1分間撹拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。  
【0013】実施例4

— スチレン-アクリル系共重合体樹脂

90部

(日本カーバイド工業社製 商品名: NC-6550)

クロム含金属染料

1.5部

(オリエント化学工業社製 商品名: ポントロンS-34)

カーボンブラック

6.5部

(三菱化成工業社製 商品名: MA-100)

ポリエチレンワックスA

10部

(DSCによる吸収熱量のピークが位置する温度: 108℃および

119℃、ピークの数: 2)

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸混練機で熱溶融混練後、ジェットミルで粉砕し、その後乾式気流分級機で分級して平均粒子径が10μmの粒子を得た。そして、該粒子100部と疎水性シリカ(キャボット社製 商品名: キャボシルTS-530) 0.4部とをヘンシェルミキサー内で1分間撹拌し、該粒子の表面に疎水性シリカを付着させ本発明の電子写真用トナーを得た。

【0014】比較例1

ポリエチレンワックスを混合させない以外は、実施例1と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。

【0015】比較例2

ポリエチレンワックスの代わりに市販のポリプロピレンワックス(三洋化成工業社製 商品名: ビスコール550P、DSCによる吸収熱量のピークが位置する温度: 140℃、ピークの数: 1)を10部混合させた以外は、実施例1と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。

【0016】比較例3

ポリエチレンワックスの代わりに市販のポリエチレンワックス(ヘキスト社製商品名: PE130、DSCによる吸収熱量のピークが位置する温度: 129℃、ピークの数: 1)を10部混合させた以外は、実施例1と同様にして比較用の電子写真用トナーを得た。

【0017】次に前記実施例及び比較例について下記の項目の試験をおこなった。

(1) 非オフセット温度領域

まず、前記実施例及び比較例で得た各電子写真用トナー4部と樹脂被覆を施していないフェライトキャリア(パウダーテック社製 商品名: FL-1020)96部とを混合して二成分系現像剤を作製した。次に該現像剤を使用して市販の複写機(シャープ社製 商品名: SF-9800)にてA4の転写紙に縦2cm、横5cmの帯状の未定着画像を複数作製した。次に、表層がテフロンで形成された熱定着ロールと、表層がシリコーンゴムで形成された圧力定着ロールが対になって回転する定着機をロール圧力が1Kg/cm<sup>2</sup>及びロールスピードが100mm/secになるように調節し、該熱定着ロールの表面温度を段階的に変化させて、各表面温度において上記未定着画像を有した転写紙のトナー像の定着をおこなった。この時余白部分にトナー汚れが生じるか否かの観察をおこない、汚れが生じない温度領域を非オフセット温度領域とした。また、非オフセット温度領域の最大値と最小値の差を非オフセット温度幅とした。

【0018】(2) 定着強度

前記定着機の熱定着ロールの表面温度を150℃及び170℃に設定し、前記未定着画像が形成された転写紙のトナー像の定着をおこなった。そして、形成された定着画像に対して綿パッドによる摺擦を施し、下記式によって定着強度を算出し低エネルギー定着性の指標とした。画像濃度はマクベス社製の反射濃度計RD-914を使用した。

定着強度(%) = 摺擦後の定着画像の画像濃度 / 摺擦前の定着画像の画像濃度 × 100

上記項目の試験結果を表1に示す。

\*【表1】

【0019】

\*

	ワックスの種類 (商品名)	DSCによる吸収 熱量のピークが位 置する温度 (°C)	非オフセット 温度領域 (°C)	非オフセット 温度幅 (°C)	定着強度 (%)	
					150°C	170°C
実施例1	ポリエチレンワックス (POLYWAX 500)	89	140~220	80	73	84
実施例2	ポリエチレンワックス (POLYWAX 655)	95	140~220	80	72	82
実施例3	ポリエチレンワックス (POLYWAX 850)	103	140~220	80	68	79
実施例4	ポリエチレンワックスA	108および119	145~220	75	65	73
比較例1	—	—	150~200	50	45	56
比較例2	ポリプロピレンワックス (ビスコール550P)	140	150~230	80	46	58
比較例3	ポリエチレンワックス (PE130)	129	150~220	70	46	59

【0020】表1の試験結果から明らかなように、本発明の電子写真用トナーの非オフセット温度領域は低温度から高温までオフセットが発生せず、その温度幅も75~80°Cという実用上十分な範囲を維持していることが確認された。また、定着温度150°Cにおける定着強

度が65%以上あり実用上十分な定着強度を有することが確認された。これに対して、比較例1~3では定着温度150°Cにおける定着強度が46%以下という低いものであることが確認された。また、前項(1)における各現像剤を使用して市販の複写機(シャープ社製商品

名：SF-9800)で10000枚までの連続コピー試験をおこなった結果、実施例1～実施例4の全てにおいて、摩擦帯電量が初期から10000枚までの間を $-21\mu\text{m/g}$ から $-23\mu\text{m/g}$ の値で推移し、画像濃度も初期から10000枚までの間を1.33から1.37までの値を推移するもので実用上問題のないことが確認された。なお、コピーした原稿は黒色部が10%のA4のものであり、摩擦帯電量は東芝ケミカル社製のフ

ローオフ摩擦帯電量測定装置を使用し、画像濃度はマクベス社製の反射濃度計RD-914を使用した。

#### 【0021】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、十分な非オフセット温度領域を維持し低い温度で定着することができ、かつ定着強度に優れていると共に十分な画像濃度を多数枚得ることができるという効果を奏する。